

文章编号: 1007- 9629( 2004) 04- 0406- 05

# 矿物功能材料的 $\text{Cl}^-$ 结合能力

胡红梅<sup>1</sup>, 马保国<sup>2</sup>

- (1. 厦门大学 建筑与土木工程学院, 福建 厦门 361005;  
2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 测试了几种典型矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的初始固化力. 研究表明: 矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  有较强的初始固化力, 且这种初始固化力主要归因于它们对  $\text{Cl}^-$  的物理吸附作用, 其大小与材料的种类有关. 进一步的研究发现, 矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的初始固化力并不仅仅取决于相应比表面积的大小, 同时还与各矿物功能材料的化学组成、表面结构、表面电特性及微孔特性等有关. 正是由于矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的初始物理吸附和中、后期二次水化产物对  $\text{Cl}^-$  的化学固化, 从而使得高性能混凝土具有较强的  $\text{Cl}^-$  结合能力.

**关键词:** 矿物功能材料;  $\text{Cl}^-$ ; 初始固化; 结合能力; 混凝土

中图分类号: TU 528. 01      文献标识码: A

## Binding Capability of Mineral Functional Materials with Chloride Ion

H U H ong-mei<sup>1</sup>,    MA B ao-guo<sup>2</sup>

- (1. School of Architecture and Civil Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;  
2. College of Materials and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The chloride ion binding capability of typical mineral functional materials were tested. The results indicate that because of physical adsorption of chloride ion, mineral functional materials have much stronger initial chloride ion binding capability, and the value is dependent on variety of the materials. It is found that initial chloride ion binding capability of mineral functional materials not only depends on their specific surface, but also relates to chemical composition, surface structure, surface electrical characteristic and micro-pore characteristic etc. The factors which affect stronger initial chloride ion binding capability in high performance concrete are discovered to be mineral functional material's initial chloride ion binding and after-hydrate's chemical binding to chloride ion in middle and late stages.

**Key words:** mineral functional materials; chloride ion; initial binding; binding capability; concrete

在海洋环境、使用除冰盐的道桥工程及盐湖和盐碱地区域,  $\text{Cl}^-$  引起钢筋混凝土中钢筋锈蚀, 继而导致混凝土结构劣化加快乃至破坏的现象十分普遍, 成为影响该地区混凝土结构耐久性的主要问题. 研究表明<sup>[1]</sup>, 被混凝土组分材料结合的  $\text{Cl}^-$  基本上不会对钢筋构成危害, 只有残留在混凝土孔隙液中的游离  $\text{Cl}^-$  才会对钢筋造成破坏. 因此, 混凝土对  $\text{Cl}^-$  的结合能力, 即吸附固化能力显得尤其重要. 目前虽然有关混凝土组分材料对  $\text{Cl}^-$  结合能力的研究论文较多<sup>[2]</sup>, 但就矿物功能材料

收稿日期: 2003- 10- 15; 修订日期: 2004- 01- 06  
基金项目: 厦门大学科研基金资助项目( Y08004)  
作者简介: 胡红梅( 1962- ), 女, 湖北人, 厦门大学副教授, 硕士.

本身对  $\text{Cl}^-$  的结合能力(特别是极早期)的研究很少, 故本文对此进行了专门研究.

# 1 试验材料与方法

## 1.1 原材料

水泥: 华新水泥厂生产的“堡垒牌”42.5 级普通硅酸盐水泥, 密度  $3\,150\text{ kg/m}^3$ , 比表面积  $385\text{ m}^2/\text{kg}$ , 力学性能指标合格, 化学组成<sup>1)</sup> 分析见表 1.

矿物功能材料: 矿物功能材料是通过一定技术制得的, 用以满足混凝土的某些功能要求、使混凝土性能得以改善的一类超细矿物质粉体材料<sup>[3]</sup>. 本文采用了 3 种矿物功能材料: 粉煤灰(FA)、矿渣(SL)及硅灰(SF). 粉煤灰为武汉阳逻电厂一级低钙粉煤灰, 其硅铝玻璃体含量大于 80%,  $45\text{ }\mu\text{m}$  筛余 12%, 勃氏比表面积  $453\text{ m}^2/\text{kg}$ ; 矿渣为湖南韶峰磨细矿渣, 其勃氏比表面积为  $630\text{ m}^2/\text{kg}$ , 碱度系数大于 1(碱性矿渣), 质量系数 2.09; 硅灰为挪威硅灰, 其松堆密度为  $200\text{ kg/m}^3$ , 平均粒径  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ , 比表面积达  $23\,000\text{ m}^2/\text{kg}$ (BET 法测得). 上述 3 种矿物功能材料的化学组成分析结果也见表 1.

水: 去离子水.

表 1 水泥与矿物功能材料的化学组成								
Table 1 Chemical composition of cement and mineral functional materials								
	<i>w / %</i>							
Materials	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{O}$	IL
Cement	21.47	5.80	4.04	56.64	3.24	2.08		2.44
FA	50.61	23.43	14.61	1.17	0.72	0.91	1.10	3.87
SL	28.48	12.56	1.56	39.50	7.40	8.48	0.64	0.50
SF	90.54	0.77	1.77	0.33	1.68	0.40	1.70	2.78

## 1.2 试验方法

通常测定混凝土结合  $\text{Cl}^-$  能力的方法是先高压压出混凝土孔隙中的溶液, 然后分析该溶液中的  $\text{Cl}^-$  含量. 但这种方法难以测得混凝土中各矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的固化能力. 为了准确测定矿物功能材料本身对  $\text{Cl}^-$  的最大固化能力, 本文采用如下试验步骤: (1) 将矿物功能材料于  $105^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 然后在液固比为 10 的条件下(采用去离子水溶液)测定其中原有的  $\text{Cl}^-$  浓度( $c_{i0}$ ); (2) 采用分析纯 NaCl 配制浓度  $c_0$  为  $9\times 10^{-3}\text{ mol/L}$  的标准溶液; (3) 精确称取矿物功能材料  $2.000\text{ g}$ , 取标准溶液( $20.00\pm 0.01\text{ mL}$ ), 再将二者放入  $30\text{ mL}$  试管内混合成浆体并密封, 然后置于超声分散仪中(试验温度  $23^\circ\text{C}$ ), 每隔  $0.5\text{ h}$  手工剧烈震荡 30 次, 反复 8 次, 取出. 待静置 1 h 后, 测定浆体中的  $\text{Cl}^-$  浓度( $c_i$ ), 结果取 2 次试验的平均值.  $\text{Cl}^-$  浓度采用数字式微程序控制 PH/mV 氯离子选择电极测定仪测定.

待测矿物功能材料  $i$  对  $\text{Cl}^-$  的初始固化力  $w_{bi}$  定义为在给定时间(水化初期 5 h)内, 单位质量矿物功能材料  $i$  对  $\text{Cl}^-$  的吸附总量( $\text{mg/g}$ ), 它可以按下式计算<sup>[4]</sup>

$$w_{bi} = [(c_0 + c_{i0} - c_i) \cdot V \cdot M_{\text{Cl}^-}] / m_i$$

上式中:  $V$  ——测量时标准溶液体积( $20\text{ mL}$ );  $M_{\text{Cl}^-}$  —— $\text{Cl}^-$  的摩尔质量( $35.5\text{ g/mol}$ );  $m_i$  ——矿物功能材料  $i$  的质量( $\text{g}$ ).

此外, 为了比较不同矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的固化能力, 引入了  $\text{Cl}^-$  相对初始固化率  $p_i$ , 其为矿物功能材料  $i$  固化  $\text{Cl}^-$  量与体系总的  $\text{Cl}^-$  量之比, 即

$$p_i = [(c_0 + c_{i0} - c_i) / (c_0 + c_{i0})] \times 100\%.$$

1) 本文中涉及的化学组成、液固比等均为质量分数或质量比.

2 试验结果与分析

2.1 矿物功能材料对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化作用

为了与水泥的 Cl<sup>-</sup> 固化能力相比较, 同时测定了纯水泥浆体和分别掺入粉煤灰、硅灰、矿渣超细粉的矿物功能材料- 水泥混合浆体对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化力, 测定结果详见表 2.

表 2 矿物功能材料- 水泥混合浆体 Cl<sup>-</sup> 初始固化力测定结果

Table 2 Test results of initial chloride ion binding capacity of mineral functional materials- cement mixed paste								
Code	$m(\text{Cement})$ / g	$m(\text{FA})$ / g	$m(\text{SF})$ / g	$m(\text{SL})$ / g	$c_{i0} \times 10^3$ / (mol·L <sup>-1</sup> )	$c_i \times 10^3$ / (mol·L <sup>-1</sup> )	$w_{bi}$ / (mg·g <sup>-1</sup> )	$p_i$ / %
A <sub>1</sub>	2.0	0	0	0	0.30	6.6	0.96	29.0
B <sub>1</sub>	1.5	0.5	0	0	0.28	7.4	0.67	20.3
B <sub>2</sub>	1.0	1.0	0	0	0.25	7.0	0.80	24.3
B <sub>3</sub>	0	2.0	0	0	0.20	6.8	0.85	26.1
C <sub>1</sub>	1.8	0	0.2	0	0.25	6.9	0.83	25.4
C <sub>2</sub>	1.6	0	0.4	0	0.20	7.1	0.75	22.8
C <sub>3</sub>	0	0	2.0	0	0.10	7.8	0.46	14.3
D <sub>1</sub>	1.5	0	0	0.5	0.30	7.4	0.68	20.4
D <sub>2</sub>	1.0	0	0	1.0	0.30	8.0	0.46	14.0
D <sub>3</sub>	0	0	0	2.0	0.30	8.8	0.18	5.4

试验结果显示: 在水化初期 5 h 内, 纯水泥浆体(A<sub>1</sub>) 具有最大的 Cl<sup>-</sup> 初始固化力值及相对初始固化率; 与纯水泥浆体相比, 纯粉煤灰浆体( B<sub>3</sub>) 对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化力要低一些, 而粉煤灰- 水泥混合浆体( B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) 的固化力也下降, 特别是 B<sub>1</sub> 表现更明显; 纯硅灰浆体( C<sub>3</sub>) 对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化力低于纯水泥浆体, 同时也低于纯粉煤灰浆体; 随着硅灰掺量的增大, 硅灰- 水泥混合浆体的 Cl<sup>-</sup> 初始固化力及相对初始固化率明显下降; 此次试验中, 纯矿渣微细粉浆体( D<sub>3</sub>) 具有最低的 Cl<sup>-</sup> 初始固化力值; 随着矿渣微细粉含量的增加, 矿渣- 水泥混合浆体的 Cl<sup>-</sup> 初始固化力值及相对初始固化率越来越小.

比表面积较为接近的矿渣与粉煤灰, 为何它们对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化力存在很大的差别. 下面将就其中原因进行分析.

2.2 矿物功能材料结合 Cl<sup>-</sup> 的作用机理

矿物功能材料结合 Cl<sup>-</sup> 的方式有 2 种, 即物理吸附方式和化学结合方式. 矿物功能材料对 Cl<sup>-</sup> 的化学结合与物理吸附是一个动态竞争过程, 化学结合量必然会影响到物理吸附量, 反之也成立. 已有研究表明, 加入磨细矿渣或粉煤灰后, 可以显著增强混凝土硬化体对 Cl<sup>-</sup> 的结合能力, 尤其是化学结合能力<sup>[1]</sup>. 在水泥- 矿物功能材料体系中, 虽然 2 种结合 Cl<sup>-</sup> 的方式并存, 但在水化初期的 5 h 内, 水泥固化 Cl<sup>-</sup> 的主要形式是 Cl<sup>-</sup> 与 C<sub>3</sub>A 反应形成单氯型水化氯铝酸钙( 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O), 即化学结合; 而矿物功能材料由于还来不及发生二次水化反应( 火山灰反应), 因此此时的初始固化力只是代表矿物功能材料本身对 Cl<sup>-</sup> 的物理吸附能力, 其性质与水泥有本质的不同.

上述试验结果证实矿物功能材料本身对 Cl<sup>-</sup> 确有一定的初始固化作用, 这种初始( 物理吸附) 固化作用较水泥的化学固化作用小, 且其大小与材料的种类有关. 相比而言, 粉煤灰具有最大的初始固化力, 硅灰次之, 矿渣最小. 该顺序与它们比表面积大小的顺序并非一致, 与大多数研究的结论也不相吻合. 导致产生这一结果的原因是: 由于本试验条件仅限于 5 h, 所测得的固化力仅为初始固化力或材料本身的物理固化力, 并不代表材料后期或总体的固化力; 矿物功能材料对 Cl<sup>-</sup> 的初始固化力并不仅仅取决于它们的比表面积大小, 而且还与各材料的化学组成、表面结构及表面电特性、

微孔特性等有关.

因此, 笔者采用化学分析、SEM 形貌观察、XRD 分析、激光粒度分布测试等技术手段, 对几种矿物超细粉的宏观性能和细观性能作进一步的分析研究. 研究表明: 硅灰和粉煤灰的化学成分以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主, 另外含少量的  $\text{CaO}$  等, 而矿渣则含有较多的碱性成分 ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) 和一定量的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 另外其  $\text{SO}_3$  含量明显偏高; 3 种材料的颗粒形貌多以规则或不规则球形玻璃体为主, 并含少量晶体物质; 一级粉煤灰的粒度分布与矿渣微细粉的粒度分布较为接近, 粉煤灰的粒径分布集中在  $1\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ , 矿渣粒径分布集中在  $0\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ , 而硅灰的粒径分布则集中在  $0.3\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ .

关于粉煤灰, 笔者又特别采用偏光显微镜、BET(氮气) 吸附仪和勃氏透气比表面仪对其矿物相组成和比表面积进行了测定, 结果如表 3 和表 4 所示. 由表 3 可知, 粉煤灰的矿物相组成主要是玻璃体, 另外还有少量的莫来石、石英等晶相.

表 3 粉煤灰偏光显微镜观察结果 Table 3 Microscopic composition of fly ash			
<i>w / %</i>			
Glass/ %	Mullite/ %	Quartz/ %	Hematite/ %
65~ 75	5~ 15	5~ 10	5~ 1.5

表 4 粉煤灰、水泥比表面积测定结果 Table 4 Specific surface area test results of fly ash and cement		
Materials	Specific surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )	
	BET	Blaine
FA	5 662	453
Cement	1 162	385

据文献[ 5] 报道, 约 20% 的粉煤灰粒子是空心的. 本试验经 SEM 照片(图 1) 证实, 较大的粉煤灰颗粒具有空心结构和复杂的内比表面积, 粉煤灰表面通过气孔与内部空腔相连, 从而表现出较大的吸附比表面积. BET 比表面积测定结果(见表 4) 表明, 粉煤灰的比表面积为一般水泥的 2~ 5 倍(传统的勃氏比表面积测试法由于是利用气流进行的测定, 因而不能准确地反映出这种与内孔结构相连的特征).

通过对矿物功能材料的物理性能、化学性能以及结构特征的分析研究, 笔者认为矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的初始结合力主要归因于它们对  $\text{Cl}^-$  的物理吸附作用.

由于粉煤灰较大颗粒具有空心结构和复杂的内比表面积, 其表面通过气孔与内部空腔相通, 这样对活泼的  $\text{Cl}^-$  吸附就在粉煤灰球体表面或在内部空腔中进行, 从而增加了吸附的场所. 另外, 粉煤灰中的未燃碳存在 2 种形态, 一种是独立无规则的多孔碳粒, 另一种则被包裹在玻璃球体内, 相对而言后者对混凝土的有害影响较前者小得多. 由于多孔碳粒具有较大的比表面积和较强的吸附能力, 所以对混凝土内部的  $\text{Cl}^-$  吸附也起到了有利作用. 因此, 粉煤灰对  $\text{Cl}^-$  有较强的初始物理吸附能力.

硅灰具有远比粉煤灰更大的比表面积, 吸附能力却低于粉煤灰, 这意味着矿物功能材料对  $\text{Cl}^-$  的初始吸附并不仅仅取决于它们的比表面积大小. 硅灰对混凝土中  $\text{Cl}^-$  渗透性的改善主要依赖于微粒填充对界面的改善以及二次火山灰反应生成的  $\text{C}_3\text{AH}_6$  晶体对  $\text{Cl}^-$  的化学结合和 C- S- H 凝胶体的物理化学吸附作用, 显然这一切在水化初期的 5 h 内还来不及体现. 因此, 纯硅灰浆体对  $\text{Cl}^-$  的初始固化力较小. 而对于硅灰- 水泥混合浆体, 由于高细度的硅灰颗粒吸附于水泥熟料矿物表面以及其时所产生的体积稀释效应, 降低了水泥组分的化学固化效应, 因此随着硅灰掺量的增大, 硅灰- 水泥混合浆体的初始  $\text{Cl}^-$  固化力随之下降.

根据水泥混凝土化学原理, 水泥固化  $\text{Cl}^-$  形成的氯铝酸盐 ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 是 AFm

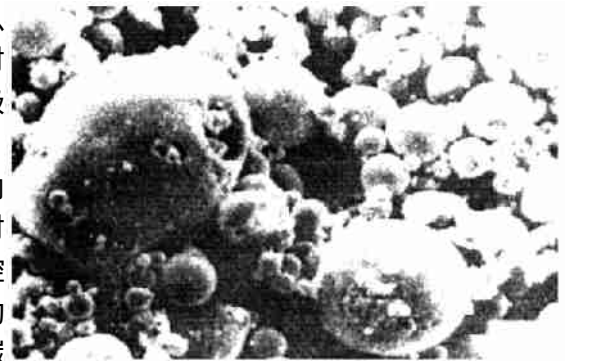


图 1 粉煤灰的颗粒形貌  
Fig. 1 Particle morphology of fly ash (2 000×)

家族中的一种,而AFm家族的组成存在1个变化范围,可用通式 $[Ca(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot nH_2O$ 表示,其中X表示1个单价或半个双价阴离子。AFm家族具有类似于 $Ca(OH)_2$ 晶体的层状结构特征,而这种结构特征决定了它们均可以与许多阴离子相互作用。按所生成的水化产物的稳定性不同,与AFm相互作用的阴离子活性顺序可列为: $SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^-$  [6]。注意到本试验所用矿渣的 $SO_3$ 含量偏高,即其浆体中 $SO_4^{2-}$ 含量较大,则 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 会优先生成,这一方面阻碍了水泥水化产物对 $Cl^-$ 的化学固化作用,另一方面也削弱了矿渣自身的物理吸附能力,所以矿渣-水泥混合浆体对 $Cl^-$ 的固化力随着矿渣微粉的增多而呈降低态势。当然,较高浓度的 $SO_4^{2-}$ 的存在可能对电极测定 $Cl^-$ 浓度产生一定影响,这一问题尚需进一步的研究。

随着矿物功能材料-水泥混合浆体水化的继续进行和二次水化反应的发生,矿物功能材料对 $Cl^-$ 的结合机理在水化的中、后期发生了质的改变。矿物功能材料的掺入,虽然在水化早期使混合浆体水化产物总量有所减少,但进入中、后期之后,矿物功能材料的二次水化反应会吸收混合浆体中的 $Ca(OH)_2$ ,生成较多的C-S-H凝胶和水化铝酸钙。水化铝酸钙继续与 $Cl^-$ 及 $Ca(OH)_2$ 共同反应,生成板状单氯型水化氯铝酸钙( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ )或三氯型水化氯铝酸钙( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ ),此时矿物功能材料对 $Cl^-$ 的结合已由早期的物理吸附变成了化学固化。同时,C-S-H凝胶具有巨大的比表面积,可通过胶粒表面所带负电荷产生的扩散双电层而对 $Cl^-$ 产生较强的吸附固化作用。有资料表明,掺有矿渣粉或粉煤灰的混合水泥石比普通水泥石C-S-H凝胶体吸附 $Cl^-$ 的能力更强 [6]。

由于矿物功能材料对 $Cl^-$ 的初始物理吸附和其二次水化产物对 $Cl^-$ 的化学固化,使得掺有矿物功能材料的高性能混凝土较普通混凝土有较强的 $Cl^-$ 结合能力。

### 3 结语

矿物功能材料本身对 $Cl^-$ 有较强的结合能力,这种结合能力在混凝土水化初期主要归因于它们对 $Cl^-$ 的物理吸附作用,其大小与材料的种类有关。矿物功能材料对 $Cl^-$ 的初始固化力并不仅仅取决于比表面积大小,同时还与各材料的化学组成、表面结构、表面电特性及微孔特性等有关。粉煤灰由于具有特殊的空心结构和复杂的内比表面积而具有最大的 $Cl^-$ 相对初始固化率,其值为26.1%;硅灰次之,其 $Cl^-$ 相对初始固化率为14.3%;此次所用矿渣由于 $SO_3(SO_4^{2-})$ 含量偏高而导致了化学固化优先发生,从而使矿渣对 $Cl^-$ 的物理吸附能力有所降低,其 $Cl^-$ 相对初始固化率仅为5.4%。随着矿物功能材料-水泥混合浆体水化的继续进行和二次水化反应(火山灰反应)的发生,矿物功能材料对 $Cl^-$ 的固化机理在水化的中、后期发生了质的改变,它们对 $Cl^-$ 的结合由早期单纯的物理吸附变成了化学固化。正是由于矿物功能材料对 $Cl^-$ 的初始物理吸附和其二次水化产物对 $Cl^-$ 的化学固化,使得掺有矿物功能材料的高性能混凝土较普通混凝土有较强的 $Cl^-$ 结合能力。

### 参考文献:

- [1] 罗 睿,蔡跃波,王昌义.磨细矿渣净浆和砂浆结合外渗氯离子的性能[J].建筑材料学报,2001,4(2):148-153.
- [2] TANG Luping, NILSSON Lars-Olof. Chloride binding capacity and binding isotherm of OPC pastes and mortars[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(5):247-253.
- [3] 胡红梅.矿物功能材料对混凝土氯离子渗透性影响的研究[D].武汉:武汉理工大学,2002.
- [4] 马保国.海洋高性能混凝土(MHPC)的研究[D].武汉:武汉理工大学,2000.
- [5] 冯乃谦,邢 锋.高性能混凝土技术[M].北京:原子能出版社,2000.190,191.
- [6] 王绍东,黄煜镔,王 智.水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响[J].硅酸盐学报,2000,28(6):570-574.